

*English abstract***THERMALLY STABILIZING METHOD AT TIME OF FABRICATION OF
CHEMICALLY MODIFIED WOOD**

Patent number: JP6143213
Publication date: 1994-05-24
Inventor: UEDA MINORU; ISHIBASHI AKIRA; TATE HIROKI
Applicant: MOKUSHITSU SHINSOZAI GIJUTSU K
Classification:
- International: B27N1/00; B27K3/18; B27K5/00
- european:
Application number: JP19920323762 19921110
Priority number(s): JP19920323762 19921110

Report a data error here

Abstract of JP6143213

PURPOSE:To provide a thermally stabilizing method at the time of the fabrication of chemically modified wood, in which moisture contained in the chemical modified wood is removed, thermal stability at the time of fabrication is improved by the removal of moisture and machining is facilitated while the physical properties of a molded form can be enhanced. **CONSTITUTION:**An alkali earth metallic oxide is added to chemically modified wood, and moisture is fixed and removed as the type of a compound by utilizing a phenomenon, in which the alkali earth metallic oxide reacts with moisture contained in the chemically modified wood and is changed into a hydroxide having a high decomposition temperature. Accordingly, the hydrolysis of a chemically modifying group generated in the presence of moisture at the time of the fabrication of chemically modified wood and a defect such as the blister, cracking, a color change, etc., of a molded form can be inhibited effectively while performance on a physical property aspect such as impact strength, tensile strength, etc., is also improved.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-143213

(43) 公開日 平成6年(1994)5月24日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 7 N 1/00		9123-2B		
B 2 7 K 3/18		9123-2B		
5/00	B	9123-2B		

審査請求 未請求 請求項の数2(全4頁)

(21) 出願番号	特願平4-323762	(71) 出願人	390000893 木質新素材技術研究組合 東京都中央区八丁堀3丁目5番8号
(22) 出願日	平成4年(1992)11月10日	(72) 発明者	上田 實 香川県綾歌郡飯山町東坂元1605-10
		(72) 発明者	石橋 亮 富山県富山市米田すずかけ台1-6-24
		(72) 発明者	館 弘樹 富山県魚津市大光寺1838
		(74) 代理人	弁理士 ▲吉▼田 繁喜

(54) 【発明の名称】 化学修飾木材の成形加工時の熱安定化方法

(57) 【要約】

【目的】 化学修飾木材中に含まれる水分を除去し、それによって成形加工時の熱安定性を向上し、加工を容易ならしめると同時に、成形品の物性の向上を図ることができる化学修飾木材の成形加工時の熱安定化方法を提供する。

【構成】 化学修飾木材にアルカリ土類金属酸化物を添加し、アルカリ土類金属酸化物が化学修飾木材中に含まれる水分と反応して分解温度の高い水酸化物に変化する現象を利用して水分を化合物の形態として固定・除去する。

【効果】 化学修飾木材の成形加工時に水分の存在によって発生する化学修飾基の加水分解や、成形品の膨れ、割れ、変色等の欠陥を有効に抑制できると共に、衝撃強度、引張強度等の物性面での性能も向上する。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学修飾木材に少なくとも1種のアルカリ土類金属酸化物を添加する事を特徴とする化学修飾木材の成形加工時の熱安定化方法。

【請求項2】 アルカリ土類金属酸化物が酸化カルシウム及び／又は酸化マグネシウムであることを特徴とする請求項1記載の化学修飾木材の成形加工時の熱安定化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱可塑性を有する化学修飾木材の成形加工時の熱安定化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、小径木、間伐材等の未利用木材や、木材を使用する工業において工業廃棄物として副生する木材端材などの有効利用法として、これらの木材小片を化学的に処理して熱可塑性を付与せしめ、得られた化学修飾木材粉を熱圧成形して木質成形品を製造する方法が開発されており、例えば特開昭60-124203号公報、特開昭60-83806号公報及び特開昭63-183910号公報には種々の化学修飾方法が開示されている。

【0003】 すなわち、木材の主要な成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニン等は水酸基を有するため、これら水酸基を上記公開公報に示されているような種々の化学的改質法によって変性処理することにより、木材に熱可塑性を与えることができる。例えば、二塩基酸無水物とエポキシ化合物を木材粉に添加し、木材中でエステル化を行うと、木材成分の水酸基が二塩基酸無水物とエステル化反応して、二塩基酸無水物が付加されると共に側鎖にフリーのカルボキシル基が導入され、このカルボキシル基にエポキシ化合物のエポキシ基が付加エステル化する反応、あるいはさらにこの付加エステル化反応によって生じた水酸基に二塩基酸無水物とエポキシ化合物が交互に付加する交互エステル化反応を生じて、木材成分へエステル基が導入される。

【0004】 上記のようにして木材成分の水酸基がエステル基に変わることにより、水素結合の減少、側鎖の導入による結晶性の低下等がおこる。このため、本来熱可塑性を持たない木材に熱可塑性を付与する事ができる。この際、二重結合を有するエポキシ化合物または二塩基酸無水物を用い、架橋剤、例えば過酸化物と組み合わせることにより、一般の熱硬化性樹脂の様に、加熱により3次元架橋構造を作る熱硬化性の素材を得る事ができる。さらに、不飽和ポリエステル樹脂を添加する事により、成形加工時の流動性を高める事ができる。

【0005】 前記化学修飾木材から成る素材は、熱圧プレス、射出成形等の成形方法により成形加工が可能で、任意の形状に加工する事ができる。成形加工は過酸化物架橋剤がラジカルを発生する温度以上の温度で行われ、

該素材内部ではラジカル反応により3次元架橋構造が形成される。成形加工時の温度としては、一般に120℃以上200℃以下の温度が用いられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 前記のように、化学修飾木材は熱圧プレス、射出成形等の成形方法により成形可能であるが、吸湿性が高く、成形加工前の原料を放置した場合には2%前後の水分を吸湿する。化学修飾基がエステル系化合物の場合、水分を含んだ状態で加熱加工を行うと加水分解が起こる。また、成形加工時に気化した水分は製品中に気泡を形成し、物性の低下、外観の悪化、変色等が発生する。そのため、成形加工前に十分な乾燥が必要である。通常、乾燥処理は加熱乾燥または真空乾燥、さらには両者を組み合わせた方法が行われる。しかし、熱硬化性樹脂等、加熱によって反応が進行するものに対しては加熱乾燥を行う事はできない。しかし、真空乾燥だけでは十分な乾燥を行うことはできず、180℃を越える温度で成形加工した場合、製品の一部に膨れ、変色、ひび割れ等の劣化が見られる。これらの劣化は主に水分による加水分解、気泡の発生等によるものと考えられる。また、その外観の変化に伴い、強度の低下が観察され、高温で熱圧成形された前記素材サンプルは低温で熱圧成形されたサンプルに比べ低い強度を示す。

【0007】 従って、本発明の目的は、化学修飾木材中に含まれる水分を除去し、それによって成形加工時の熱安定性を向上し、加工を容易ならしめると同時に、成形品の物性の向上を図る事にある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の化学修飾木材の成形加工時の熱安定化方法は、化学修飾木材に少なくとも1種のアルカリ土類金属酸化物を添加する事により、化学修飾木材中に含まれる水分を除去し、成形加工時に水分の存在によって発生する加水分解、膨れ、割れ、変色等を防止する事を特徴とする。

【0009】 本発明で使用する化学修飾木材とは、木材中の水酸基を化学的に変性する事により、木材そのものにはない熱可塑性を付与したものである。例えば、ハロゲン化アリルを用いて木質材料をアリル化したもの、木質材料を強アルカリで処理した後塩化ベンジルを用いて木質材料をベンジル化したもの、無水トリフルオロ酢酸と酢酸あるいはラウロイル酸等の脂肪酸を用いて木質材料をアシル化したもの、脂肪酸のカリウム塩の存在下エポキシ化合物を用いて木質材料をエーテル化したものがある。また、前述した特開昭60-124203号公報に記載の木質成分中の水酸基に二塩基酸無水物を付加したカルボキシル基含有エステル化木材小片に1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を反応させたもの、さらに特開昭60-83806号公報及び特開昭63-183910号公報に開示されているように、木質成分中の水酸基に多塩基酸無水物と不飽和二重

3

結合を有するモノエポキシ化合物とを交互に付加エステル化反応させたもの、あるいはさらにこれらに多塩基酸無水物と不飽和二重結合を有するモノエポキシ化合物から得られるオリゴマーを併存させたものなどを用いることができる。

【0010】本発明で使用する化学修飾木材としては、上記例示のものに限定されるものではないが、ここでは製造工程が簡単で副生物の少ない多塩基酸無水物と不飽和二重結合を有するモノエポキシ化合物を併用して反応させたものについて簡単に説明する。木材小片を多塩基酸無水物、例えば無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸で処理し、木材中に化学結合によりカルボキシル基を導入する。次に、得られたカルボキシル基導入木材にモノエポキシ化合物と酸無水物を交互に付加させるとオリゴエステル化木材が得られる。この場合、アリルグリシジルエーテル、グリセリンモノエステル、グリシジルメタクリレートのような不飽和二重結合を有するモノエポキシ化合物を使用すると重合性二重結合を有するオリゴエステル鎖が生成する。このような重合性のオリゴエステル鎖を有するオリゴエステル化木材、即ち化学修飾木材は架橋性を有しており、熱圧プレス、射出成形により成形が可能である（詳細については前記公開公報を参照されたい）。

【0011】

【発明の作用及び効果】前記したように、上記のような化学修飾木材は吸湿性を有し、1日程度放置すると約2%程度の水分を吸湿する。この水分は熱圧プレス、射出成形等の成形加工時に様々な問題を引き起こす。すなわち、高温で熱圧プレスを行った場合、水分の存在によって発生する加水分解、膨れ、割れ、変色等が発生する。一旦内部に取り込まれた水分は真空乾燥等によっても除去しえない。しかし、アルカリ土類金属酸化物の添加により、化学的に水分を固定することが可能で、固定された水分は遊離することなく、熱圧成形においても加水分解、膨れ、割れ、変色等の影響を与えない。

【0012】アルカリ土類金属酸化物は水分との反応によって、下記化1に示すように自らアルカリ土類金属酸化物に変化し、この時1分子の水を固定する。

【化1】 $\text{MO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}(\text{OH})_2$ (M:アルカリ土類金属)

生成する水酸化物は分解温度が高く、前記化学修飾木材の成形温度の範囲では分解する事はない。アルカリ土類金属酸化物としてはBeO、MgO、CaO、SrO、BaOが挙げられる。一般にアルカリ土類金属は原子番号が大きくなるにつれて水酸化物の塩基性が強くなる。一方、化学修飾木材はエステル結合を含むため、塩基性雰囲気では加水分解が促進される傾向にある。そのため、塩基性の強い添加剤は好ましくなく、BeO、MgO、CaOが適する。このうちMgO、CaOはマグネシア、カルシアとして工業的に広く利用されており、入

4

手も容易である。また、微細な粉体として入手される事から、ヘンシェルミキサー等の粉体混合装置により混合が可能であり、この点においても有利である。

【0013】アルカリ土類金属酸化物の添加量は特に制限されるものではないが、多量に添加した場合には、成形加工時の流動性が低下し、成形性を損ない、さらに成形後、空気中の水分の影響から酸化物が水酸化物に変化し、体積変化を起こすことから割れが生じるので好ましくない。一方、過小量では十分な効果が望めない。適正な添加量としては、化学量論的に内部の水分を全て反応により固定できる添加量に等しいか又は大きく、成形加工時の流動を阻害せず、成形後に未反応のアルカリ土類金属酸化物が多量に残らない添加量の範囲が望ましい。具体的には、化学修飾木材100重量部に対して、1重量部より大きく20重量部より少ない添加量が好ましい。

【0014】このようなアルカリ土類金属酸化物の添加により化学修飾木材成形物の強度の上昇が観察され、特にその効果は衝撃強度において著しい。安定剤としての酸化カルシウムまたは酸化マグネシウムを用いた場合と、充填剤としての炭酸カルシウムをそれぞれ充填剤として用いた場合を比較すると、酸化カルシウム、酸化マグネシウムにおいては安定剤の効果として衝撃強度が20%程度向上し、一方、炭酸カルシウムを充填した場合にはその充填剤としての効果により5%程度の衝撃強度の向上が見られるにすぎない。

【0015】また、引張強度についても改善がみられ、酸化カルシウムを15重量部添加した化学修飾木材は、15分の熱圧プレスで成形した場合、最大の強度を与える温度は180℃となり、その最大強度は40MPaであった。一方、酸化カルシウムを添加しない場合には、最大の強度を与える温度は160℃で、その最大強度は30MPaであった。熱圧プレスによる成形では架橋反応と分解反応が同時に進行すると考えられるが、化学修飾木材は酸化カルシウムの添加により熱安定化され、分解反応が抑制されたため、最大強度を与える温度が高温側へ移動したと考えられる。このように酸化カルシウムの添加により物性面での性能向上が認められるが、その他に変色、膨れ、割れ等の欠陥が抑制され、成形条件の制御が容易となる。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例および製造例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお、以下に記載した「部」は「重量部」を表す。

【0017】まず、本発明において使用する化学修飾木材の製造例について述べる。

製造例1

木質材として24メッシュ篩を通過した赤松材の乾燥木材粉100、0部、無水マレイン酸26、5部を攪拌

機、還流冷却器を付けた反応釜に添加して、120℃で1時間攪拌し、次に無水マレイン酸に対して1.3モル倍のアリルグリシジルエーテル40.1部を約15分かけて滴下した。滴下後、同温度で1時間交互付加エステル化反応を行い、化学修飾木材を得た。

【0018】実施例1

製造例1で得られた化学修飾木材100部に対し、酸化カルシウム15部、不飽和ポリエステル樹脂10部、およびジクミルパーオキサイド3.3部を添加し、容量10リットルの小型ヘンシェルミキサーを用いて混合した。酸化カルシウムは化学修飾木材に均一に分散していた。次に、該化学修飾木材混合物を温度180℃、圧力100Kg・f/cm²、時間15分間の条件で熱圧プレスにより成形を行い、プラスチック様木質成形品を得た。該成形品には膨れ、変色は観察されず、断面にも亀裂は観察されなかった。該成形品の引張破断強度は40MPaであった。

【0019】比較例1

実施例1において、酸化カルシウム15部を添加しなかったこと以外は実施例1と同様に成形して、プラスチック様木質成形品を得た。該成形品には中央部に膨れ、変色がみられ、その断面には亀裂が観察された。また、該成形品の引張破断強度は20MPaであった。

【0020】実施例2

製造例1で得られた化学修飾木材100部に対し、酸化マグネシウム15部、不飽和ポリエステル樹脂10部、およびジクミルパーオキサイド3.3部を添加し、容量10リットルの小型ヘンシェルミキサーを用いて混合した。酸化マグネシウムは化学修飾木材中に均一に分散していた。次に、該化学修飾木材混合物を温度180℃、圧力100Kg・f/cm²、時間15分間の条件で熱圧プレスにより成形を行い、プラスチック様木質成形品を得た。該成形品には膨れ、変色は観察されず、断面にも亀裂は観察されなかった。該成形品の引張破断強度は55MPaであった。

【0021】比較例2

実施例2において、酸化マグネシウム15部を添加しなかったこと以外は実施例2と同様に成形して、プラスチック様木質成形品を得た。該成形品には中央部に膨れ、変色がみられ、その断面には亀裂が観察された。また、該成形品の引張破断強度は45MPaであった。

【0022】実施例3

製造例1で得られた化学修飾木材100部に対し、酸化カルシウム15.6部、不飽和ポリエステル樹脂10部、およびジクミルパーオキサイド3.3部を添加し、容量10リットルの小型ヘンシェルミキサーを用いて混合した。酸化カルシウムは化学修飾木材に均一に分散していた。次に、該化学修飾木材混合物を温度200℃、圧力100Kg・f/cm²、時間15分間の条件で熱圧プレスにより成形を行い、プラスチック様木質成形品を得た。該成形品には膨れ、変色は観察されず、断面にも亀裂は観察されなかった。該成形品の衝撃強度は2.4Kg・f-cm/cm²であった。

【0023】比較例3

実施例3において、酸化カルシウム15.6部を添加しなかったこと以外は実施例3と同様に成形して、プラスチック様木質成形品を得た。該成形品には中央部に膨れ、変色がみられ、その断面には亀裂が観察された。また、該成形品の衝撃強度は2.0Kg・f-cm/cm²であった。

【0024】

【発明の効果】以上のように、本発明の化学修飾木材の成形加工時の熱安定化方法は、化学修飾木材にアルカリ土類金属酸化物を添加し、該アルカリ土類金属酸化物が化学修飾木材中に含まれる水分と反応して水酸化物に変化する現象を利用し、化学修飾木材中に含まれる水分を化合物の形態として固定・除去するものである。生成する水酸化物は分解温度が高く、化学修飾木材の成形加工時の温度で固定された水分が遊離することはないため、水分の存在によって発生する化学修飾基の加水分解や、気化した水分による成形品中での気泡の形成及びそれに伴う膨れ、割れ、変色等の欠陥が有効に抑制される。また、化学修飾木材はアルカリ土類金属酸化物の添加により熱安定化され、最大強度を与える温度が高温側へ移動するため、単なる充填剤としての添加効果以上に、衝撃強度、引張強度等の物性面での性能向上の効果も得られる。このような本発明の熱安定化方法を利用して得られる成形品は、上記のような物性、外観等の優れた品質に加えて、木材の持つ軽くて二次加工性に優れる性質をそのまま保持しており、広範囲の分野において木質様工業用材料として好適に用いることができる。